

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09169958
PUBLICATION DATE : 30-06-97

APPLICATION DATE : 20-12-95
APPLICATION NUMBER : 07331918



APPLICANT : SUMITOMO BAKELITE CO LTD;

INVENTOR : KAWADA MASAKAZU;

INT.CL. : C09J 4/06 C09J 4/06 C09J 7/02 C09J 7/02 H01B 5/16 H01R 11/01 H01R 43/00 //
C09J133/00

TITLE : ANISOTROPICALLY ELECTROCONDUCTIVE FILM

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermosetting type anisotropically electroconductive film, connectable at low temperatures in a short time, excellent in storage stability at normal temperatures, having excellent adhesion within a wide temperature range (-40 to +100°C) after hot-pressing and curing, having an extremely small strain (stress) remaining in a joining area and capable of peeling and recarrying out the contact bonding by heating the contacted bonded films once to a prescribed temperature or above.

SOLUTION: This anisotropically electroconductive film is obtained by casting a pasty mixture consisting essentially of (A) a reactional elastomer, (B) an acrylate resin, (C) a silane coupling agent, (D) an organic peroxide, (E) a solvent capable of dissolving the components and (F) electroconductive particles at [100/(0.1-10)] weight blending ratio (B)/(D) of the acrylate resin (B) to the organic peroxide (D) onto a mold releasing film, volatilizing the solvent and forming the film.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-169958

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) Int.Cl. ⁶		識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
C 0 9 J	4/06	J B P		C 0 9 J	4/06	J B P
		J B N				J B N
	7/02	J J W			7/02	J J W
		J J X				J J X
H 0 1 B	5/16			H 0 1 B	5/16	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く						
(21) 出願番号	特願平7-331918					
(22) 出願日	平成7年(1995)12月20日					
				(71) 出願人	000002141	
					住友ベークライト株式会社	
					東京都品川区東品川2丁目5番8号	
				(72) 発明者	宮本 哲也	
					東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友	
					ベークライト株式会社内	
				(72) 発明者	川田 政和	
					東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友	
					ベークライト株式会社内	

(54) 【発明の名称】 異方導電フィルム

(57) 【要約】

【課題】 低温・短時間での接続が可能であり、また、常温での貯蔵安定性に優れ、加熱加圧して硬化後、広範囲の温度域（-40℃～100℃）において優れた接着性を有し、しかも接合部に残る歪み（応力）が極めて小さく、更に一度圧着したものを所定温度以上に加熱することによって剥離・再圧着可能である熱硬化型異方導電フィルムを提供すること。

【解決手段】 反応性エラストマー（A）、アクリレート樹脂（B）、シランカップリング剤（C）、有機過酸化化物（D）、これらを溶解する溶剤（E）および導電粒子（F）を必須成分とし、該アクリレート樹脂（B）と有機過酸化化物（D）の重合配合割合が（B）／（D）＝100／0.1～10であるペースト状混合物を離形フィルム上に流延し溶剤を揮散させ製膜されてなる異方導電フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応性エラストマー(A)、アクリレート樹脂(B)、シランカップリング剤(C)、有機過酸化化物(D)、これらを溶解する溶剤(E)および導電粒子(F)を必須成分とし、該アクリレート樹脂(B)と有機過酸化化物(D)の重量配合割合が(B)/(D)=100/0.1~10であるペースト状混合物を離形フィルム上に流延し溶剤を揮散させ製膜されてなることを特徴とする異方導電フィルム。

【請求項2】 アクリレート樹脂が、一分子中にアクリル基又はメタクリル基を2個以上含む請求項1記載の異方導電フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細な回路同士の電氣的接続、更に詳しくはLCD(液晶ディスプレイ)とフレキシブル回路基板やTABフィルムとの接続、TABフィルムとプリント回路基板の接続および半導体ICとIC載回路基板のマイクロ接合に用いる異方導電フィルムに関するものである。

【0002】最近の電子機器の小型化、薄型化に伴い、微細な回路同士の接続、微小部品と微細回路の接続等の必要性が飛躍的に増大してきており、その接続方法として、異方性の導電性接着剤やフィルムが使用され始めている。(例えば、特開昭59-120436、60-191228、61-274394、61-287974、62-244242、63-153534、63-305591、64-81878、特開平1-251787各号公報等)。更なる部品の微細化が進み、それに伴う異方性導電フィルムによる回路同士の接続作業において位置ずれ等の理由によって一度接続した被接続部材を破損または損傷せずに剥離し再圧着すること(所謂“リペア”)が可能であることへの要求や、異方導電フィルムの熱硬化反応時の硬化収縮や種々の雰囲気中での樹脂自体の歪み応力に基づき、被着体が損傷(例えばLCDに用いられるガラス基板のクラックや基板の反り)するという問題が生じてきている。これらの問題を解決するために、低温速硬化、長ライフ、耐湿性、更には、低歪みの高信頼性熱硬化タイプの異方導電フィルムが強く要求されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のエポキシ樹脂/アミン化合物による熱硬化型では得られなかった低温・短時間での接続が可能であり、また、常温での貯蔵安定性に優れ、加熱加圧して硬化後、広範囲の温度域(-40℃~100℃)において優れた接着性を有し、しかも接合部に残る歪み応力が極めて小さく、更に一度圧着したものを所定温度以上に加熱することによって剥離・再圧着可能である熱ラジカル硬化型異導電フィルムを提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、反応性エラストマー(A)、アクリレート樹脂(B)、シランカップリング剤(C)、有機過酸化化物(D)、これらを溶解する溶剤(E)および導電粒子(F)を必須成分とし、該アクリレート樹脂(B)と有機過酸化化物(D)の重合配合割合が(B)/(D)=100/0.1~10であるペースト状混合物を離形フィルム上に流延し溶剤を揮散させ製膜されてなることを特徴とする異方導電フィルムである。

【0005】本発明に用いる反応性エラストマーとは、カルボキシル基含有スチレン-ブタジエン共重合体、カルボキシル基含有スチレン-イソプレン共重合体、カルボキシル基含有スチレン-ブタジエン飽和共重合体、カルボキシル基含有スチレン-イソプレン飽和共重合体、カルボキシル基含有スチレン-エチレン-ブテン-スチレン共重合体、カルボキシル基含有スチレン-エチレン-ブテン-スチレン飽和共重合体、カルボン酸末端アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、水添カルボン酸変性アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート重合体、メチルメタクリレート-ブチルメタクリレート共重合体、ヒドロキシル基含有メチルメタクリレート重合体、カルボキシル基含有メチルメタクリレート重合体、カルボン酸変性アクリルゴム、ポリビニルブチラル樹脂、ウレタン樹脂、アミノ基変性ポリオール樹脂、アミノ基変性フェノキシ樹脂、ヒドロキシ末端飽和共重合ポリエステル樹脂、カルボキシル基末端飽和共重合ポリエステル樹脂等の、ケトン系、アルコール系あるいは芳香族系の溶剤に可溶であるものを一種又は二種以上組み合わせ用いられる。

【0006】本発明に用いるアクリレート樹脂とは、一分子中に少なくとも2個以上のアクリロイル基を有するアクリレート樹脂が用いられる。具体例としては、ビスフェノールAエチレングリコール変性ジアクリレート、イソシアヌル酸エチレングリコール変性ジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンエチレングリコールトリアクリレート、イソシアヌル酸エチレングリコール変性トリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等が挙げられ、一種又は二種以上を組み合わせ用いられる。

【0007】本発明に用いるシランカップリング剤とは、反応性エラストマー及びアクリレート樹脂100重

量部に対して、0.1～5重量部が好ましい。0.1重量部未満であると添加した効果が得られず、5重量部越えるとフィルムの粘着性や硬さ、およびキャリヤフィルムとの密着性に影響を及ぼす。具体例としては、 γ -メタクリロキシプロピトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピトリエトキシシラン、N-フェニル γ -アミノプロピトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピトリメトキシシラン、ビニトリメトキシシラン、ビニトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピトリエトキシシラン等が挙げられ、一種又は二種以上を組み合わせ用いられる。

【0008】本発明に用いる有機過酸化物とは、分子内に-O-O-結合を有し、加熱することにより遊離ラジカルを発生し活性を示すものである。大別すると、ケトンパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシジカーボネート類、パーオキシエステル類等が挙げられ、一種又は二種以上組み合わせ用いられる。具体的に、ケトンパーオキサイド類としては、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド等が、パーオキシケタール類としては、1,1-ビス（ α -ブチルパーオキシシクロヘキサノン）、1,1-ビス（ α -ブチルパーオキシ3,3,5-トリメチルシクロヘキサノン）等が、ハイドロパーオキサイド類としては、 α -ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等が、ジアルキルパーオキサイド類としては、ジクミルパーオキサイド、ジ α -ブチルパーオキサイド等が、ジアシルパーオキサイド類としては、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等が、パーオキシジカーボネート類としては、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス（4- α -ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート等が、パーオキシエステル類としては、 α -ブチルパーオキシベンゾエート、 α -ブチルパーオキシ（2-エチルヘキサノエート）、 α -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が挙げられる。また、保存性、硬化性、接着性のバランスを考慮すると、パーオキシケタール類、パーオキシエステル類が好ましい。アクリレート樹脂（B）及び有機過酸化物（D）の重量割合は（B）／（D）＝100／0.1～10で有り、目標とする作業性、信頼性によって異なるが有機過酸化物が0.1重量部未満であると硬化性が不足し、十分な接着力および接続信頼性が得られない。また、10重量部を越えると保存性（ライフ）の低下および熔融時の流動性が不足し、従って導電粒子が端子と接触できず導電性が得られない恐れが生じる。

【0009】本発明に用いる導電粒子とはニッケル、鉄、銅、アルミニウム、錫、鉛、クロム、コバルト、

銀、金などの金属および金属酸化物、半田をはじめとする合金やカーボン、グラファイト、あるいはガラスやセラミック、プラスチックなどの核材にメッキなどの方法によって金属をコーティングした導電粒子等が挙げられ、一種又は二種以上組み合わせ用いられる。導電粒子の配合量は、全配合組成に対して、0.5～5体積％が好ましい。0.5体積％未満であると接続後安定した導通信頼性が得られず、5体積％を越えると隣接回路間での絶縁性に問題が生じる場合があるので好ましくない。

【0010】本発明に用いる溶剤は、配合後の樹脂安定性の点からケトン系、アルコール系あるいは芳香族系であることが望ましい。具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアルコール、エチルアルコール、 n -ブチルアルコール、トルエン、キシレン等が挙げられ、一種又は二種以上組み合わせ用いられる。

【0011】

【実施例】以上本発明を実施例で具体的に説明する。

《実施例1》反応性エラストマーとして、重合度1700、アセチル化度3mol％以下、ブチラール化度65mol％以上、フロー軟化点が225℃のポリビニルブチラール樹脂をトルエン／酢酸エチル＝5：1（重量比）混合溶液に溶解して得られた10重量％溶液400重量部と、イソシアヌル酸エチレングリコール変性トリアクリレート100重量部、 γ -メルカプトプロピトリメトキシシラン1.4重量部、 α -ブチルパーオキシベンゾエート1.0重量部〔アクリレート樹脂（D）／有機過酸化物（D）＝100／1.0〕を速やかに混合・攪拌し、これにポリスチレン球状核材にNi/Auメッキした導電粒子を7gを添加、均一分散せしめ、更に、トルエンを添加し、4-フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体フィルム上に乾燥後の厚みが25 μ mになるよう流延・乾燥し異方導電フィルムを得た。

【0012】《実施例2》反応性エラストマーとして、分子量20000、水酸基価4mg KOH/gの水酸基含有ポリエステル樹脂をトルエン／メタノール＝1：1（重量比）混合溶液に溶解して得られた50重量％溶液80重量部を用いた以外は実施例1と同様にして異方導電フィルムを得た。

《実施例3》反応性エラストマーとして、カルボキシル基含有メチルメタクリレート重合体をトルエン／メチルエチルケトン＝1：1（重量比）混合溶液に溶解して得られた50重量％溶液80重量部を用いた以外は実施例1と同様にして異方導電フィルムを得た。

《実施例4》シランカップリング剤として、 γ -メタクリロキシトリメトキシシラン1.4重量部を用いた以外は実施例1と同様にして異方導電フィルムを得た。

【0013】《実施例5、6》実施例5では、イソシア

ヌル酸エチレングリコール変性トリアクリレートの代わりにジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート100重量部を、実施例6では、ペンタエリスリトールテトラアクリレート100重量部を用いた以外は実施例1と同様にして異方導電フィルムを得た。

《実施例7、8》実施例7では、 α -ブチルパーオキシベンゾエートの代わりに1, 1-ビス(α -ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン1, 0重量部を、実施例8では、ベンゾイルパーオキサイド1, 0重量部を用いた以外は実施例1と同様にして異方導電フィルムを得た。

【0014】《比較例1》反応性エラストマーとして重合度1700、アセチル化度3mol%以上、ブチラール化度65mol%以上、フロー軟化点225℃のポリビニルブチラール樹脂をトルエン/酢酸エチル=5:1(重量比)混合溶液に溶解して得られた10重量%100重量部を、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量4000g/eq)のトルエン/酢酸ブチル=3:1(重量比)の混合溶液50重量%溶液20重量部と、マイクロカプセル化イミダゾール誘導体エポキシ化合物50重量部を速やかに攪拌・混合し、これにポリスチレン球状核材にNi/Auメッキした導電粒子を7gを添加、均一分散せしめ、更に、トルエンを添加し、4-フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体フィルム上に乾燥後の厚みが25 μ mになるよう流延・乾燥し異方導電フィルムを得た。

【0015】《比較例2》反応性エラストマーとして、分子量20000、水酸基価4mgKOH/gの水酸基含有ポリエステル樹脂をトルエン/メタノール=1:1(重量比)混合溶液に溶解して得られた50重量%溶液80重量部を用いた以外は比較例1と同様にして異方導電フィルムを得た。

《比較例3》反応性エラストマーとして、カルボキシル基含有メチルメタクリレート重合体をトルエン/メチル

エチルケトン=1:1(重量比)混合溶液に溶解して得られた50重量%溶液80重量部を用いた以外は比較例1と同様にして異方導電フィルムを得た。

《比較例4、5》比較例4では、 α -ブチルパーオキシベンゾエート0, 05重量部[(B)/(D)=100/0, 05]を、比較例5では α -ブチルパーオキシベンゾエート15重量部[(B)/(D)=100/15]を用いた以外は実施例1と同様にして異方導電フィルムを得た。

【0016】《評価方法》これらの実施例及び比較例で得られた異方導電フィルムについて、貯蔵安定性、接着力、リペア性、長期信頼性の評価を実施した結果を表1に示す。試験片として用いた異方導電フィルムの厚みはすべて25 μ mであり、被着体は、銅箔/ポリイミド=35 μ m/75 μ mに0, 4 μ mの錫メッキを施したTAB(ピッチ0, 10mm、端子数200本)とシート抵抗値30 Ω のインジウム/錫酸化導電皮膜を全面に形成した厚さ1, 1mmのガラス(以下ITOガラス)を用いた。

・貯蔵安定性: 異方導電フィルムを室温(23℃)及び40℃の放置後、120℃の熱盤上で熔融することを確認した。

・接着力: 150℃、30kg/cm²、15秒の条件で圧着し、90°剥離試験によって評価を行った。

・リペア性: 一度熱圧着によって接合した試験片を熱盤上で150℃に加熱して引き剥し、被接続部材を損傷なく剥離できるか否か観察した。○は損傷なく剥離されたもの、×は剥離すると損傷とたもの。

・接続信頼性: -40℃/30分、25℃/5分、80℃/30分、25℃/5分の温度サイクル試験を250サイクル行った後、隣接する端子間の接続抵抗を測定した。抵抗測定のできないものを導通不良(OPEN)とした。以下の評価結果を表1、表2に示す。

【0017】

表 1

		実 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
貯蔵安定性	室温	○	○	○	○	○	○	○	○
	40℃	○	○	○	○	○	○	○	○
接着力 (g/cm)	室温	620	590	720	640	780	810	620	590
	60℃	530	480	630	620	610	730	580	430
リペア性		○	○	○	○	○	○	○	○
接続信頼性 (Ω)	初期	1.3	1.9	1.8	1.5	1.6	1.7	1.6	1.6
	処理後	1.7	2.1	2.2	1.7	2.0	2.1	1.9	2.0

【0018】

表 2

比 較 例					
1	2	3	4	5	

貯蔵安定性	室温	○	○	○	○	／
	40℃	○	○	○	○	／
接着力 (g/cm)	室温	240	180	260	360	690
	60℃	270	160	240	150	580
リペア性		○	○	○	○	○
接続信頼性 (Ω)	初期	OPEN	OPEN	OPEN	OPEN	4.9
	処理後	OPEN	OPEN	OPEN	OPEN	8.5

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、低温・短時間接続における密着性、作業性のバランスが極めてよく、信頼性が

高く、低接続抵抗の異方導電フィルムを得ることできる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01R 11/01

H01R 11/01

A

43/00

43/00

H

// C09J 133/00

JDD

C09J 133/00

JDD